

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Federal Republic of Germany

German Patent Office

Intern. Class: C 09 J 3/00

German (OS) 32 19 442 A1

Provisional Publication (Offenlegung)

Serial Number: P 32 19 442.0-43

Application Date: May 24, 1982

Disclosure (Laid-Open) Date: Dec. 9, 1982

Priority: May 25, 1981, - Japan P79715-81

Title: Pressure-Sensitive Adhesive Mixture

Applicant: Nitto Electric Industrial Comp., Ibaraki, Osaka,
Japan

Representatives: W. Eitle, K. Hoffmann, W. Lehn, K. Fuchsle,
B. Hansen, Patent Attorneys, 8000 Munich

Inventors: Arimoto, Yasuhiko; Oshima, Nobuo; Matsuzaki,
Seishiro; Oishi, Yozo; Ibaraki, Osaka, Japan

Petition for examination has been filed according to § 44, Pat. Law.

Abstract:

The invention deals with a pressure-sensitive adhesive mixture consisting of a pressure-sensitive adhesive composition capable of joining objects by a pressure with the fingers, wherein the adhesive composition has an adhesive strength of at least 150 g/15 mm and a cohesive strength of 0-2.0 mm/h, determined according to the method described in the descriptive part of the invention, and contains admixed a functional group containing organo-silicon monomer as a water-resistant agent. *50g/h*

Hoffmann, Eitle & Co.

Patent Attorneys

Nitto Electric Industrial Co., Ltd.

Osaka, Japan

Pressure-Sensitive Adhesive Mixture

Patent Claims

1. A pressure-sensitive adhesive mixture consisting of a pressure-sensitive adhesive composition capable of joining objects by a pressure with the fingers, wherein the adhesive composition has an adhesive strength of at least 150 g/15 mm and a cohesive strength of 0-2.0 mm/h, determined according to the method described in the descriptive part, and contains admixed a functional group containing organo-silicon monomer as a water-resistant agent.
2. A pressure-sensitive adhesive mixture according to claim 1, wherein the functional group containing organo-silicon monomer consists of vinylsilane, epoxysilane and/or methacrylsilane.
3. A pressure-sensitive adhesive mixture according to claim 1, wherein the amount of the water-resistant agent is from 0.001 to 10% by weight based on the solid content of the pressure-sensitive adhesive mixture.

Hoffmann, Eitle & al

Patent Attorneys

Pressure-Sensitive Adhesive Mixtures

The invention deals with a new pressure-sensitive adhesive mixture, which essentially retains its adhesive strength at high humidities and high temperatures.

Pressure-sensitive adhesive compositions and products containing them, have been commercially available for some time and are known as the state of the art. They are among others described in the patent literature in reference to numerous applications and are capable to produce an adhesive joint at room temperature by a pressing with the fingers. But these compositions and products have the disadvantage that the adhesive bond will lose its strength, if subjected to higher humidities or high temperatures and high humidities.

In general, pressure-sensitive adhesive compositions are prepared to produce an adhesive- and cohesive strength just sufficient for the specific application purpose. For instance, rubber-containing pressure-sensitive adhesive compositions are prepared by blending a natural rubber latex and/or a synthetic rubber latex with a resinous binder to obtain the desired adhesive properties.

Pressure-sensitive adhesive compositions based on acrylic resins are obtained by copolymerizing at least one acrylic monomer selected from the group of acrylate and/or methacrylate esters, with one or several unsaturated monomers containing one or several polar groups, e.g. a carboxyl group, a hydroxyl group, an amino group, an epoxy group, a methylo group, etc., whereby the obtained copolymer is, then, blended and cross-linked by adding

an organic reagent, e.g. an organic peroxide, polyamines, polyisocyanates, polyols, polyepoxides, condensates of formaldehyde with sulfonamides, phenol, melamine or urea, etc.

These organic reagents will produce admittedly a good adhesive- and cohesive strength by cross-linking and polymerizing reactions, but they will not produce an improved water resistance of the final pressure-sensitive adhesive compositions.

Therefore, it is an objective of the invention to develop a pressure-sensitive adhesive mixture, which does not exhibit a separation of the objects bonded by this adhesive, even if exposed to high humidities and/or high temperatures and high humidity.

It is another objective of the invention to develop a pressure-sensitive adhesive mixture, which will exhibit an improved adhesive strength under high humidity or at high temperatures and high humidity without an essential deterioration of the normal properties of the pressure-sensitive adhesive composition.

These objectives of the present invention have been achieved by a pressure-sensitive adhesive composition obtained by admixing a water-resistant agent consisting of an organo-silicon monomer containing a functional group, to a base pressure-sensitive adhesive composition permitting an adhering by the touch of a finger and exhibiting an adhesive strength of at least 150 g/15 mm (preferably up to about 3000 g/15 mm) and a cohesive strength from 0 to 2.0 mm/h determined by a method to be described later. *1.5 mm/h*

The pressure-sensitive adhesive composition according to the invention may contain one or several rubber latices or one or several synthetic resins as the base material if the requirements are met, namely that the adhesive strength, determined as yet to be described, is at least 150 g/15 mm and the cohesive strength, also determined as yet to be described, is from 0 to 2.0 mm/h. Preferably, the adhesive composition is based on acrylic resins, which

are pressure-sensitive at room temperature (i.e. 20 to 30°C) and have a glass transition (T_g) (eventual by adjustment) in the range from -70°C to -10°C.

Examples of rubber latices includes natural rubber, butyl rubber, styrene-isoprene (or butadiene), styrene copolymer rubbers, polychloroprene rubber, acrylate rubber, urethane rubber, butadiene-styrene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, etc.

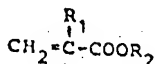
Examples of synthetic resins include polyacrylate resins, poly(vinyl ether) resins, ethylene copolymer resins, etc.

If the adhesive strength is less than 150 g/15 mm or if the cohesive strength is more than 2.0 mm/h, no sufficient adhesion properties are achieved with the pressure-sensitive adhesive mixtures which will, therefore, not only result in an immediate separation or a separation after some time, but will also result in irregularities at the adhesive surface.

Typical examples of pressure-sensitive adhesive compositions based on acrylate resins are copolymers of one or several acrylate monomers, selected from the group of acrylate- and methacrylate esters, whereby the alkyl groups have on the average 2 to 14 carbon atoms (or consisting of polymers prepared by cross-linking these copolymers by means of the aforementioned organic reagents).

The term "average number of carbon atoms" shall mean, the number of carbon atoms calculated by dividing the total number of carbon atoms in the alkyl group by the number of monomers, if two or more acrylate monomers are used. This average number of carbon atoms is in the range from 2 to 14.

The acrylate monomers are described by the following general formula. In particular, the monomers consist of alkyl esters of acrylic (and methacrylic) acid of the general formula



(where R_1 means hydrogen or a methyl group and R_2 means an alkyl group with 1 to 14 carbon atoms) and of alkyl vinyl ethers. One or several of these compounds may be used. In the aforementioned general formula, the alkyl group (R_2) may be straight-chained or branched. Examples of this group are: Methyl, ethyl, n-butyl, isobutyl, 1-ethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, iso-octyl, 2-ethylhexyl, decyl, dodecyl, etc.

The aforementioned unsaturated monomers refer to monomers containing a functional group, whereby this functional group may consist of a carboxyl group, hydroxyl group, methylol group, amino group, glycidyl group, phosphoric acid group and a sulfonic acid group. Examples are: Acrylic acid, methacrylic acid, maleic anhydride, maleic acid, maleic acid monoester, 2-hydroxyacrylate^{*)}, 2-hydroxypropyl acrylate, polyethyleneglycol acrylate, N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, N-methylaminoethyl acrylate, N-tributylaminoethyl acrylate, acrylamide, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, vinylpyrrolidone, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, and mono-(2-hydroxyethyl α -chloroacrylate) phosphate. These copolymerizable unsaturated monomers are employed in amounts from 0.1 to 25 weight-% based on the weight of the copolymer. If two or more of these monomers are used, it is necessary to limit the type and the amount in such a way to avoid the formation of three-dimensional copolymers formed by reactions between the functional groups of the monomers.

Examples of other unsaturated monomers capable of copolymerizing with the aforementioned acrylate monomers, are vinyl esters, vinylpyridine, vinyl acetate, styrene, acrylonitrile, methacrylonitrile, methyleneglutaronitrile, butadiene, chloroprene, etc. These monomers may be used in combination with the aforementioned unsaturated monomers containing functional groups. These

^{*)} Typographical error? I assume, the monomer is 2-hydroxyethyl acrylate. -HLS

monomers are preferably employed in amounts of 100 parts by weight or less per 100 parts by weight of the aforementioned acrylate monomers. An amount in excess of 100 parts by weight is not suited, because it will result in a deterioration of the adhesive properties and, in some cases, the water-resistance will particularly deteriorate.

A pressure-sensitive adhesive composition based on acrylate resins and prepared from the aforementioned materials (polymers), is obtained by a solution polymerization or bulk polymerization reaction.

Suitable polymerization initiators for the polymerization reaction are, for instance, peroxides, such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide or cumene peroxide, etc., azo compounds, such as azo-bis(isobutyronitrile) or azo-bis(valeronitrile), etc., and peroxides such as ammonium peroxide^{*)}, potassium persulfate or hydrogen peroxide, etc. The usual polymerization conditions are employed and are in no way limited. In general, the polymerization initiator is used in amounts from about 0.05 to 1% by weight based on the solid content of the copolymer.

The organic solvents preferably employed in the case of a solution polymerization, are n-heptane, toluene, benzene, n-hexane, dioxane, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone and ethyl acetate, etc. If desired or necessary, alcohols may also be employed, such as methanol, ethanol or isopropanol.

According to the present invention, the mean molecular weight of the copolymers is to be in the range from 1000 to 1 000 000, preferably from 30 000 to 700 000.

Pressure-sensitive adhesive compositions other than the aforementioned compositions based on acrylate resins are those derived from natural rubber

^{*)} An obvious error. NH_4 peroxide is not stable. Probably meant is ammonium peroxodisulfate. -HLS

latices, synthetic rubber latices and poly(vinyl ether).

The aforementioned pressure-sensitive adhesive composition containing acrylate resin, rubber or other synthetic resins as the major component and having an adhesive- and cohesive strength according to the aforementioned requirements, is admixed with a water-resistant agent consisting of an organo-silicon monomer containing a functional group to produce the desired pressure-sensitive adhesive compositions (according to the present invention -HLS).

The amount of the added organo-silicon monomer with the functional group, ranges from 0.001 to 10% by weight, preferably from 0.01 to 5% by weight based on the solid content of the pressure-sensitive adhesive composition. If the addition is less than 0.001% by weight, the desired effect is not noticeable. If the addition is more than 10% by weight, the adhesive- and cohesive strength of the pressure-sensitive adhesive mixture is substantially reduced due to an occurring plasticizing effect.

The effect of the addition of the organo-silicon monomer containing a functional group to the pressure-sensitive adhesive composition, is characterized by the fact that the two objects bonded to each other by the pressure-sensitive adhesive mixture, are not easily separated from the adhesive layer, even if exposed to high humidities and/or high temperatures and humidities.

If pressure-sensitive adhesive tapes, -sheets or similar products are prepared by depositing the formed pressure-sensitive adhesive mixtures on a carrier substrate by means of coating and/or impregnation, these products will exhibit the same stability as pressure-sensitive adhesive tapes, -sheets or similar products obtained by coating and/or impregnating the aforementioned pressure-sensitive composition (without the organo-silicon addition -HLS) on a carrier substrate.

The organo-silicon monomers containing a functional group, have an unsaturated group, such as a vinyl group, an acrylic group, a methacryloxo group or an acryloxo group, an amino group, an epoxy group, a cyclic epoxy

group or a glycidyl group and have, furthermore, oxygen atoms, hydroxyl groups, halogen atoms, such as chlorine atoms or alkoxy groups with 1 to 4 carbon atoms, e.g. a methoxy group or an ethoxy group, etc. Therefore, compounds may be used such as vinylsilane, epoxysilane, methacrylsilane, amino-silane, mercaptosilane with two or more (in general four) functional groups in the molecule.

As found in numerous experiments, the aforementioned properties will be reproducibly obtained, if in particular vinylsilane, epoxysilane and methacrylsilane are employed.

Examples of suitable vinylsilanes are vinyltrichlorosilane, divinyl-dichlorosilane, vinyldimethylchlorosilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyltris(β -methoxyethoxy)silane, p-allylphenylethyl-dichlorosilane, p-vinylphenyltrichlorosilane, allylmethyl-dichlorosilane, vinyl-diphenylchlorosilane, etc. Suitable epoxysilanes are γ -glycidoxypropyl-trimethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, etc. An example of a methacrylsilane is γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane.

One or several of these compounds are added in amounts as described earlier to the pressure-sensitive adhesive composition to produce the pressure-sensitive adhesive mixture according to the invention.

It is necessary that the blending of the said pressure-sensitive adhesive formulation and the functional group containing organo-silicon monomer, is selected in such a way to essentially retaining the adhesive and cohesive strength of the pressure-sensitive adhesive blend over a long period of time. The blend prepared by mixing the two polymer compositions, is placed on a carrier substrate by means of coating and/or impregnating to produce pressure-sensitive adhesive tapes, -sheets or analogs therefrom (or products containing these compositions)*).

*) This paragraph of the German original (an obvious translation from Japanese) is completely garbled. -HLS

The term "essentially retaining" shall mean that the adhesive- and cohesive strength of the pressure-sensitive adhesive composition remains unchanged after a given number of days or may even be larger after this time than initially observed or may remain within a range still considered sufficient for the intended application.

The adhesive strength (or adhesive force) and the cohesive strength (or cohesive force) are values, which are determined according to the following method:

Adhesive strength: A specimen is prepared by coating a pressure-sensitive adhesive blend (Coating thickness: $25 \mu\text{m}$) on a polyester film having a thickness of $25 \mu\text{m}$. The specimen is cut into strips, 15 mm wide, placed on a glass plate and pressed down with a 2 kg rubber roll. After a 24-hour standing, the specimen is peeled off at an angle of 180° and the adhesive strength is, thereby, determined. (Conditions: Peel rate 300 mm/min., 25°C). *10 mm*

Cohesive strength: A specimen prepared as described above for determining the adhesive strength, is cut into strips 10 mm wide and 200 mm long. A strip is fastened over a length of 20 mm to a Bakelite plate. After a 24-hour standing, the other end of the specimen is loaded with a 500 g weight piece and the yielding distance of displacement per unit time is measured. *200 mm*

The pressure-sensitive adhesive mixture according to the invention, shall be further described in the following examples. These examples show, that the adhesive mixtures exhibit a good initial tackiness and have a sufficient adhesive strength also under high humidity conditions or under high temperature and high humidity conditions. If not otherwise indicated, all parts, percentages, ratios and the like are based on weight.

Example 1

A blend of butyl acrylate/acrylic acid of 95:5 (weight ratio) is polymerized in 330 parts toluene by adding 0.3 parts benzoyl peroxide as the polymerization initiator. The polymerization is carried out under atmospheric pressure at 60-70°C over a period of 7-8 hours. A solution is obtained containing 30% by weight of a copolymer (mean molecular weight: about 300,000 to 500,000).

Then, a polyisocyanate (tradename: Coronate L, produced by Nippon Polyurethane Industry Co.) is added to the just prepared copolymer solution in an amount of 1 part per 100 parts solids of the solution, whereby a liquid pressure-sensitive adhesive composition is obtained with an adhesive strength of 550 g/15 mm and a cohesive strength of 0.18 mm/h.

The obtained liquid composition was divided into several portions and admixed with various amounts of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, namely 0.01 (A), 0.2 (B), 2.0 (C), 5 (D) and 8 (E) parts per 100 parts of solids of the liquid composition. The mixtures were stirred for about 30 minutes. Then, the pressure-sensitive adhesive mixtures (A) to (E) according to the invention, were evaluated.

Example 2

50 Parts of a natural rubber latex, 50 parts of styrene and 3 parts of a phenol condensation product as an antioxidant, were dissolved in 300 parts toluene. Then, 60 parts of an α -pinene resin and 15 parts polybutene (HV-300) (mean molecular weight: 1260) are added to the solution, yielding a liquid pressure-sensitive adhesive composition based on natural rubber,

exhibiting an adhesive strength of 570 g/15 mm and a cohesive strength of 1.9 mm/h.

Then, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane was added to portions of the liquid composition in amounts of 0.2 (F) and 2.0 (G) parts per 100 parts of solids in the liquid adhesive composition. The mixture was stirred for about 30 minutes yielding the pressure-sensitive adhesive mixtures (F) and (G) according to the invention.

Example 3

100 Parts of a styrene-isoprene-styrene block-copolymer rubber (mean molecular weight of styrene about 8,000 to 45,000; mean molecular weight of isoprene about 35,000 to 150,000; styrene content: 15% by weight), 50 parts of a petrol resin, 2 parts tetrakis-[methylene-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane as an antioxidant and 10 parts of an aliphatic hydrocarbon resin, were dissolved in toluene yielding a pressure-sensitive adhesive composition exhibiting an adhesive strength of 3400 g/15 and a cohesive strength of 1.9 mm/h.

Then, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane was added to portions of the formed liquid adhesive composition in amounts of 0.2 (H) and 2.0 (I) parts per 100 parts of solids in the liquid composition. Then, the mixture was stirred for about 30 minutes yielding the pressure-sensitive adhesion mixture (H) and (I) according to the invention.

Example 4

Portions of a liquid pressure-sensitive adhesive composition according to example 1, were admixed with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (K) and vinyltriethoxysilane (L), respectively, each in amounts of 0.2 parts per 100 parts of solids in the liquid composition. The mixtures were stirred for about 30 minutes yielding the pressure-sensitive adhesive mixtures (K) and (L) according to the invention.

The properties of the pressure-sensitive adhesive mixtures (A) to (L) prepared according to examples 1 to 4, are summarized in table I.

The mixtures (A) to (L) and also the adhesive compositions (without the silicone addition -HLS) were coated with a coating thickness of 25 μ m on 25 μ m thick polyester films. Then, the film strips were adhered to a glass plate. After a 24-hour standing, the specimens were immersed in warm water (50°C) for various periods of time and the adhesive strength was determined according to the method described earlier. The results are summarized in table I.

The results of the cohesive strength determination of the samples stored for a given number of days are summarized in table II. (Conditions: 25°C, 60% rel. humidity). The measurements were carried out according to the method described above.

The results of adhesive strength measurements of specimens (mixture B of example 1) adhered to a glass plate after a storage under the indicated conditions for a certain number of days, are summarized in table III.

Table I: Adhesive Strength After Soaking in Warm Water (Unit: g/15 mm width)

	Mixture	Before Soaking	Duration of soaking (in days)				
			@ 3 days	@ 25 days	@ 50 days	@ 75 days	@ 100 days
Example 1	A	620	1500	1020	910	863	810
	B	590	1200	890	815	805	790
	C	590	1000	620	605	590	580
	D	563	850	700	565	510	420
	E	450	700	630	420	355	215
	Control	550	525	400	250	220	195
Example 2	F	520	430	450	390	380	365
	G	520	500	650	590	580	565
	Control	570	50	20	0	0	0
Example 3	H	3400	3100	1300	1000	550	300
	I	3200	2800	2200	1950	1900	1750
	Control	3400	300	200	0	0	0
Example 4	K	600	1300	700	615	580	485
	L	610	1500	950	780	650	590

The designation "Control" in the column "Mixture" of table I refers to an adhesive mixture without the addition of the organo-silicon monomer.

Table II: Cohesive Strength After Various Days of Storage (Unit: mm/h)

	Mixture	Initial Value	Duration of Storage (in days)				
			@ 3 days	@ 25 days	@ 50 days	@ 75 days	@ 100 days
Example 1	A	0.1	0	0	0	0	0
	B	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0
	D	0	0	0	0	0	0
	E	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0
	Control	0.18	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Example 2	F	1.6	1.5	1.3	1.1	1.0	0.8
	G	1.1	0.9	0.8	0.6	0.5	0.3
	Control	1.9	2.0	1.8	1.9	1.9	2.0
Example 3	H	1.8	1.9	1.7	1.6	1.4	1.4
	I	1.6	1.9	1.7	1.5	1.3	1.1
	Control	1.9	1.8	1.6	1.6	1.5	1.4
Example 4	K	0.1	0	0	0	0	0
	L	0.1	0	0	0	0	0

Table III: Adhesive Strength (Unit: g/15 mm)

Storage	Mixture	Initial Value	Duration of Storage (in days)		
			@ 14 days	@ 30 days	@ 60 days
20°C, 60% RH	Control	548	642	605	723
	B	489	651	675	798
35°C, 80% RH	Control	548	556	480	483
	B	489	663	615	600
40°C	Control	548	648	632	534
	B	489	648	635	615

These examples show that the pressure-sensitive adhesive mixtures according to the invention exhibit a particularly good adhesive strength at higher temperatures and higher humidities.

Translator's Remark:

This German "OS" (a provisional publication) is a very crude translation evidently from Japanese into German, neither proofread nor examined, and contains numerous typographical, grammatical and syntactical errors as well as wrong terminologies. Certain sentences and even paragraphs are completely garbled and illegible, requiring a more "liberal" translation into a readable English. Caution is, therefore, advised if this English translation is to be used as a "legal document" in a critical discussion. In this case, we should wait until the German "AS" (the examined version) is published or we should obtain a translation of the original Japanese patent P 79 715-81.

Translated by Hans L. Schlichting --- 251-2B-11

Phone: 733-4842

Date: Sept. 26, 1985

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 32 19 442 A 1

51 Int. Cl. 3:
C 09 J 3/00

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 32 19 442,0-43
24. 5. 82
9. 12. 82

30 Unionspriorität: 22 23 31
25.05.81 JP P79715-81

71 Anmelder:
Nitto Electric Industrial Co., Ltd., Ibaraki, Osaka, JP

74 Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, G.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Arimoto, Yasuhiko; Oshima, Nobuo; Matsuzaki, Seishiro;
Oishi, Yozo, Ibaraki, Osaka, JP

Behördeneigentum

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Druckempfindliche Klebstoffmischung

Die Erfindung betrifft eine druckempfindliche Klebstoffmischung aus einer druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung, die Gegenstände mittels Fingerdruck miteinander verbindet, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Klebefestigkeit von mindestens 150 g/15 mm und eine Kohäsionsfestigkeit von 0 bis 2,0 mm/h, gemessen nach der in der Beschreibung enthaltenen Methode, aufweist und zu welcher ein funktionelle Gruppe enthaltendes Organosiliziummonomer als wasserbeständiges Mittel zugesetzt worden ist.
(32 19 442)

DE 32 19 442 A 1

DE 32 19 442 A 1

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

3219442

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 0529619 (PATHE)

36 915 · o/sm

Nitto Electric Industrial Co., Ltd.
Osaka / Japan

Druckempfindliche Klebstoffmischung

Patentansprüche

1. Druckempfindliche Klebstoffmischung aus einer druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung, die Gegenstände mittels Fingerdruck miteinander verbindet, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Klebefestigkeit von mindestens 150 g/15 mm und eine Kohäsionsfestigkeit von 0 bis 2,0 mm/h, gemessen nach der in der Beschreibung enthaltenen Methode, aufweist und zu welcher ein funktionelle Gruppe enthaltendes Organosiliciummonomer als wasserbeständiges Mittel zugemischt worden ist.
2. Druckempfindliche Klebstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eine funktionelle Gruppe enthaltende Organosiliciummonomer

24.05.88

3219442

- 2 -

Vinylsilan, Epoxysilan und/oder Methacrylsilan ist.

3. Druckempfindliche Klebstoffmischung gemäß Anspruch 1,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Menge
5 an wasserbeständigem Mittel 0,001 bis 10 Gew.-%, bezo-
gen auf den Feststoffgehalt der druckempfindlichen
Klebstoffmischung beträgt.

10

15

20

25

30

Druckempfindliche Klebstoffmischung

Die Erfindung betrifft eine neue druckempfindliche Klebstoffmischung, deren Klebekraft bei hoher Feuchtigkeit und bei hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit nicht wesentlich nachläßt.

5

Druckempfindliche Klebstoffzusammensetzungen und Produkte, welche solche enthalten, sind im Handel erhältlich und aus dem Stand der Technik bekannt. Sie werden unter anderem in Patentschriften für zahlreiche Anwendungen beschrieben und sind geeignet, durch Fingerdruck bei Raumtemperatur eine Verklebung zu ergeben. Diese Zusammensetzungen und Produkte haben aber den Nachteil, daß die Klebstoffzusammensetzung nach dem Verbinden sich von den verbundenen Gegenständen ablöst, wenn man diese höherer Feuchtigkeit oder hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit aussetzt. Deshalb ist die Anwendungsbreite dieser Gegenstände eingeschränkt.

15

Im allgemeinen werden druckempfindliche Klebstoffzusammensetzungen hergestellt, um eine für die spezielle Verwendung ausreichende Klebefestigkeit und Kohäsionsfestigkeit zu ergeben. Beispielsweise werden kautschukhaltige druckempfindliche Klebstoffzusammensetzungen hergestellt, indem man Naturkautschuk und/oder Synthesekautschuk mit einem Harzbindungsmittel abmischt, um dadurch die gewünschten Klebstoffeigenschaften zu erhalten.

20

25

Druckempfindliche Klebstoffzusammensetzung auf Acrylbasis erhält man, indem man wenigstens ein Acrylmonomer aus der Gruppe Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester mit einem oder mehreren ungesättigten Monomeren mit einer
5 oder mehreren polaren Gruppen, z. B. einer Carboxylgruppe, einer Hydroxylgruppe, einer Aminogruppe, einer Epoxygruppe, einer Methylolgruppe etc. copolymerisiert und das Copolymer dann mit einem organischen Reagens, z. B. organischen Peroxiden, Polyaminen, Polyisocyanaten, Polyolen, Polyepoxi-
10 den, Kondensaten von Formaldehyd mit Sulfonamid, Phenol, Melamin oder Harnstoff etc. polymerisiert und vernetzt.

Zwar ergeben solche organischen Reagentien eine gute Klebe- und Kohäsivfestigkeit beim Vernetzen/Polymerisieren,
15 jedoch ergeben sie bei den druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzungen keine verbesserte Wasserbeständigkeit.

Ein Ziel der Erfindung ist es, eine druckempfindliche Klebstoffmischung zu zeigen, bei der keine Trennung der damit
20 verklebten Gegenstände aufgrund einer Verminderung der Klebefestigkeit eintritt, und zwar auch dann nicht, wenn man sie hohen Feuchtigkeiten und/oder hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit aussetzt.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, eine druckempfindliche Klebstoffmischung zu zeigen, bei welcher die Klebefestigkeit unter hoher Feuchtigkeit oder unter hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit verbessert wird, ohne daß
25 die normalen Eigenschaften der druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung wesentlich verschlechtert werden.
30

Diese Ziele der vorliegenden Erfindung werden durch eine

24.05.62

3219442

- 5 -

druckempfindliche Klebstoffzusammensetzung gelöst, die man erhält, indem man ein eine funktionelle Gruppe enthaltendes Organosiliciummonomer als wasserbeständiges Mittel mit einer druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung, die in der Lage ist, durch Fingerdruck zu verbinden und die eine Klebefestigkeit von wenigstens 150 g/15 mm (vorzugsweise bis zu etwa 3000 g/15 mm) und eine Kohäsionsfestigkeit von 0 bis 2,0 mm/h, gemessen nach der später beschriebenen Methode, aufweist, vermischt.

10 Bei der erfindungsgemäßen druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung kann man ein oder mehrere Kautschuke und/oder ein oder mehrere synthetische Harze als Grundmaterial verwenden, wenn sie das Erfordernis erfüllen, daß
15 die Klebefestigkeit, gemessen nach der noch zu beschreibenden Methode, wenigstens 150 g/15 mm beträgt und die Kohäsionsfestigkeit, gemessen nach der noch zu beschreibenden Methode, 0 bis 2,0 mm/h beträgt. Vorzugsweise handelt es sich um Klebstoffzusammensetzungen auf Acryl-
20 basis, die bei Raumtemperatur (d. h. 20 bis 30°C) druckempfindlich sind und die eine Glasübergangstemperatur (Tg) (gegebenenfalls nach Einstellung) im Bereich von -70°C bis -10°C aufweisen.

25 Beispiele für Kautschuke sind Naturkautschuk, Butylkautschuk, Styrol-Isopren(oder Butadien)-Styrol-Copolymer-Kautschuke, Polychloroprenkautschuk, Acrylkautschuk, Urethankautschuk, Butadien-Styrolkautschuk, Butadien-Acrylnitrilkautschuk etc.

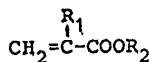
30 Beispiele für synthetische Harze sind Polyacrylharze, Polyvinyletherharze, Ethylencopolymerharze etc.

Beträgt die Klebefestigkeit weniger als 150 g/15 mm oder die Kohäsionsfestigkeit mehr als 2,0 mm/h, so werden keine ausreichenden Klebeeigenschaften bei den druckempfindlichen Klebstoffmischungen erreicht und infolgedessen findet nicht nur sofort oder nach einiger Zeit eine Trennung statt, sondern an der Klebefläche tritt auch eine Ungleichmäßigkeit ein.

Typische Beispiele für druckempfindliche Klebstoffzusammensetzungen auf Acrylbasis sind Copolymere aus einem oder mehreren Acrylmonomeren aus der Gruppe Acrylsäureester und Methacrylsäureester, bei denen die durchschnittliche Kohlenstoffzahl in der Alkylgruppe 2 bis 14 beträgt (oder Polymere, hergestellt durch Vernetzen solcher Copolymerer unter Verwendung der vorerwähnten organischen Reagentien).

Der Ausdruck "durchschnittliche Kohlenstoffanzahl" bedeutet die Anzahl der Kohlenstoffatome, die man erhält, indem man die Gesamtkohlenstoffanzahl in der Alkylgruppe durch die Anzahl der Monomeren, sofern zwei oder mehr Acrylmonomere verwendet werden, dividiert. Diese durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome liegt im Bereich von 2 bis 14.

Die Acrylmonomere sind die durch die nachfolgende allgemeine Formel angegebenen. Insbesondere handelt es sich um Alkylester von Acrylsäure (und Methacrylsäure) der allgemeinen Formel



(worin R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R_2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen) bedeutet sowie um Alkylvinylether. Man kann ein oder mehrere

24.05.82

3219442

- 7 -

dieser Verbindungen verwenden. In der obigen allgemeinen Formel kann die Alkylgruppe (R_2) geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, n-Butyl, Isobutyl, 1-Ethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl etc.

Die vorerwähnten ungesättigten Monomere sind solche, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, und wobei die funktionelle Gruppe eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Methyloolgruppe, eine Aminogruppe, eine Glycidylgruppe, eine Phosphorsäuregruppe und eine Sulfonsäuregruppe sein kann; Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäuremonoester, 2-Hydroxyacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, Polyethylenglykolacrylat, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylaminethylacrylat, N-Tributylaminoethylacrylat, Acrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinylpyrrolidon, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Mono-(2-Hydroxyethyl- α -chloroacrylat) saures Phosphat etc. Diese copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren werden in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymers, angewendet. Verwendet man zwei oder mehr dieser Monomere, so ist es erforderlich, die Art und die Menge so zu beschränken, damit keine dreidimensionalen Copolymere durch Umsetzung oder Umsetzungen zwischen den funktionellen Gruppen der Monomeren gebildet werden.

Beispiele für andere ungesättigte Monomere, die mit den vorerwähnten Acrylmonomeren copolymerisierbar sind, sind beispielsweise Vinylester, Vinylpyridin, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylenglutaronitril, Butadien und Chloropren etc. Diese können mit den vorerwäh-

ten ungesättigten Monomeren mit der oder den funktionellen Gruppe(n) zusammen verwendet werden. Diese Monomeren werden vorzugsweise in einer Menge von 100 Gew.-Teilen oder weniger pro 100 Gew.-Teile des vorerwähnten Acrylmonomers angewendet. Eine Menge von mehr als 100 Gew.-Teilen ist nicht geeignet, weil dadurch die Klebeeigenschaften sich verschlechtern und weil insbesondere die Wasserbeständigkeit in einigen Fällen erheblich verschlechtert wird.

Eine druckempfindliche Klebstoffzusammensetzung auf Acrylbasis aus den vorerwähnten Stoffen (Polymeren) erhält man durch Lösungspolymerisation oder Substanzpolymerisation etc.).

Geeignete Polymerisationsinitiatoren für diese Polymerisation sind beispielsweise Peroxide, wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid oder Cumolperoxid etc., Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril oder Azobisvaleronitril etc. und Peroxide wie Ammoniumperoxid, Kaliumpersulfat oder Wasserstoffperoxid etc. Die Polymerisationsbedingungen sind die üblichen und sind in keiner Weise beschränkt. Im allgemeinen liegt die Menge des Polymerisationsinitiators bei etwa 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Copolymeren.

Als organische Lösungsmittel bei einer Lösungspolymerisation verwendet man vorzugsweise n-Heptan, Toluol, Benzol, n-Hexan, Dioxan, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Ethylacetat etc. Gewünschtenfalls oder erforderlichenfalls kann man Alkohole wie Methylalkohol, Ethylalkohol oder Isopropanol verwenden.

24.05.82

3219442

- 9 -

Vorzugsweise soll das Durchschnittsmolekulargewicht der Copolymeren für die vorliegende Erfindung 1000 bis 1 000 000 und vorzugsweise 30 000 bis 700 000 betragen.

5 Andere druckempfindliche Klebstoffzusammensetzungen als die vorerwähnten druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzungen auf Acrylbasis sind solche aus Naturkautschuk, Synthesekautschuk und Polyvinylether.

10 Zu der vorerwähnten druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung mit einer Klebefestigkeit und einer Kohäsionsfestigkeit entsprechend den vorerwähnten Anforderungen und die aus Acrylharze, Kautschuk oder anderen synthetischen Harzen als Hauptkomponente bestehen, gibt man ein eine funktionelle Gruppe enthaltendes Organosiliciummonomer als wasserbeständiges Mittel zu, um dadurch die gewünschten druckempfindlichen Klebstoffmischungen zu erhalten.

20 Die Menge des zugegebenen funktionelle Gruppe enthaltendes Organosiliciummonomer beträgt 0,001 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung. Wendet man weniger als 0,001 Gew.-% an, dann stellt man keine Wirkung durch die Zugabe fest. Verwendet man mehr als 10 Gew.-%, dann verschlechtern sich die Klebefestigkeit und die Kohäsionsfestigkeit der druckempfindlichen Klebstoffmischung erheblich, weil eine Weichmacherwirkung eintritt.

30 Die Wirkung der Zugabe des eine funktionelle Gruppe enthaltenden Organosiliciummonomers zu der druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung ist durch die Tatsache gekennzeichnet, daß dann, wenn zwei Gegenstände unter Verwendung

der druckempfindlichen Klebstoffmischung miteinander verbunden sind, sich diese Gegenstände nicht leicht von der Klebstoffschicht ablösen, selbst wenn sie hohen Feuchtigkeiten und/oder hohen Temperaturen und hohen Feuchtigkeiten ausgesetzt sind.

Stellt man druckempfindliche Klebebänder, -blätter oder ähnliche Produkte her, indem man die gebildeten druckempfindlichen Klebstoffmischungen auf einen Träger durch Beschichten und/oder Imprägnieren aufbringt, dann haben diese die gleiche Stabilität wie druckempfindliche Klebebänder, -blätter oder analoge Produkte, wie man sie erhält, wenn man die vorerwähnte druckempfindliche Zusammensetzung auf einen Träger durch Beschichten und/oder Imprägnieren aufbringt.

Die eine funktionelle Gruppe enthaltenden Organosiliziummonomere haben eine ungesättigte Gruppe, wie eine Vinylgruppe, eine Acrylgruppe, eine Methacryloxygruppe oder eine Acryloxygruppe, eine Aminogruppe, eine Epoxygruppe, eine cyclische Epoxygruppe oder eine Glycidylgruppe und haben weiterhin Sauerstoffatome, Hydroxylgruppen, Halogenatome wie Chloratome oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Methoxygruppe oder eine Ethoxygruppe etc. als funktionelle Gruppe(n) im Molekül. Man kann somit Vinylsilan, Epoxysilan, Methacrylsilan, Aminosilan, Mercaptosilan mit zwei oder mehr (im allgemeinen vier) funktionellen Gruppen im Molekül verwenden.

Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, daß die vorerwähnten Eigenschaften reproduzierbar erhalten werden, wenn man insbesondere Vinylsilan, Epoxysilan und Methacrylsilan verwendet.

Beispiele für geeignete Vinylsilane sind Vinyltrichlor-
silan, Divinyldichlorsilan, Vinyltrimethylchlorsilan,
Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(β -
methoxyethoxy)silan, p-Allylphenylethyldichlorsilan,
5 p-Vinylphenyltrichlorsilan, Allylmethyldichlorsilan,
Vinyl-diphenylchlorsilan etc. Geeignete Epoxysilane sind
 γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclo-
hexyl)ethyltrimethoxysilan etc. Ein Beispiel für ein
Methacrylsilan ist γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

10 Eine oder mehrere dieser Verbindungen werden in den vor-
her angegebenen Mengen in die druckempfindliche Kleb-
stoffzusammensetzung gegeben unter Erhalt der druck-
empfindlichen Klebstoffmischung gemäß der Erfindung.

15 Es ist notwendig, daß man die Zusammensetzung der vor-
erwähnten druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung
und das eine funktionelle Gruppe enthaltende Organosili-
ziummonomere so auswählt, daß die Klebefestigkeit und
20 Kohäsionsfestigkeit in der druckempfindlichen Klebstoff-
zusammensetzung während langer Zeiten in der Mischung im wesentlichen
beibehalten bleibt, wobei die Mischung erhalten
wurde, indem man beide der Materialien abmischte oder
wenn man druckempfindliche Klebebänder, -blätter oder
25 Analoge davon (oder Produkte, welche diese enthalten)
durch Auftragen der Mischung auf einen Träger mittels
Beschichtung und/oder Imprägnierung, herstellt.

30 Der Ausdruck "im wesentlichen beibehält" bedeutet, daß
die Klebefestigkeit und Kohäsionsfestigkeit der druck-
empfindlichen Klebstoffzusammensetzung nach einer vor-
gegebenen Anzahl von Tagen unverändert oder sogar grö-

24-05-62

3219442

5 Ber als die Ausgangseigenschaften der druckempfindlichen
Klebstoffeigenschaften sind oder in einem Bereich beibe-
halten werden, der für die Anwendung noch ausreicht,
selbst wenn diese Eigenschaften sich etwas verschlechtert
haben.

Die Klebefestigkeit (oder Klebekraft) und die Kohäsions-
festigkeit (oder Kohäsionskraft) sind Werte, die nach
den folgenden Methoden gemessen werden:

10 Klebefestigkeit: Eine Probe wird hergestellt, indem man
eine druckempfindliche Klebemischung (Dicke: 25 μ m) auf
einen Polyesterfilm mit einer Dicke von 25 μ m aufbringt
und dann erforderlichenfalls eine Probe mit einer Breite
15 von 15 mm abschneidet. Die Probe wird auf eine Glasplatte
gelegt und mit einer 2 kg Kautschukrolle gepreßt. Nach
24-stündigem Stehen wird die Probe in einem Winkel von
180° abgezogen und dadurch die Klebefestigkeit bestimmt
(Bedingungen: Abziehgeschwindigkeit 300 mm/min, 25°C).

20 Kohäsionsfestigkeit: Ein Ende einer Probe, die wie zuvor
bei der Messung der Klebefestigkeit hergestellt worden
war aber eine Breite von 10 mm und eine Länge von 200 mm
hatte, wird auf eine Bakelitplatte so befestigt, daß ein
25 20 mm-Stück daran klebt. Nach 24-stündigem Stehen wird
das andere Ende der Probe mit einem 500 g-Gewicht belastet
und die in der Zeiteinheit zurückgelegte Distanz wird ge-
messen.

30 Die druckempfindliche Klebemischung gemäß der Erfindung
wird in den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben.
Diese Beispiele erläutern, daß die Klebemischungen gute

24.05.82

3219442

- 13 -

- Anfangsklebrigkeiten aufweisen und auch unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen oder unter hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit eine ausreichende Klebefestigkeit haben. Soweit nichts anderes angegeben, sind alle Teile Prozente, Verhältnisse und dgl. auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

- 10 Eine Mischung aus Butylacrylat/Acrylsäure von 95/5 (Gewichtsverhältnis) wurde in 330 Teilen Toluol polymerisiert, indem man 0,3 Teile Benzoylperoxid als Polymerisationsinitiator zugab und dann 7 bis 8 h unter Atmosphärendruck bei 60 bis 70°C polymerisierte. Man erhielt eine Lösung mit einem
- 15 Gehalt von 30 Gew.-% an Copolymer (durchschnittliches Gewichtsmolekulargewicht: etwa 300 000 bis 500 000).

- Zu der gebildeten Lösung wurde Polyisocyanat (Handelsname: Coronate L, hergestellt von Nippon Polyurethan Industry Co.) in eine Menge von 1 Teil, bezogen auf 100 Teile des Feststoffgehalts der Lösung, gegeben, wodurch man eine flüssige druckempfindliche Klebstoffzusammensetzung erhielt mit einer Klebefestigkeit von 550 g/15 mm und einer Kohäsionsfestigkeit von 0,18 mm/h.

- 25 Zu Proben der erhaltenen flüssigen Zusammensetzung wurde γ -Glycidoxypentyltrimethoxysilan in Mengen von 0,01 (A), 0,2 (B), 2,0 (C), 5 (D) und 8 (E) Teilen, bezogen auf 100 Teile des Feststoffgehalts der flüssigen Zusammensetzung jeweils gegeben. Die Mischungen wurden dann etwa 30
- 30 min gerührt und dann wurden die druckempfindlichen Klebstoffmischungen (A) bis (E) gemäß der Erfindung bewertet.

Beispiel 2

50 Teile Naturkautschuk, 50 Teile Styrol und 3 Teile eines Phenol-Kondensationsproduktes als Antioxidationsmittel wurden in 300 Teilen Toluol gelöst. Zu der Lösung wurden 60 Teile eines α -Pinenharzes und 15 Teile Polybuten (HV-300) (Durchschnittsmolekulargewicht: 1260) gegeben, wodurch man eine flüssige druckempfindliche Klebstoffzusammensetzung auf Kautschukbasis erhielt mit einer Klebefestigkeit von 570 g/15 mm und einer Kohäsionsfestigkeit von 1,9 mm/h.

Zu Proben der flüssigen Zusammensetzung wurde γ -Glycid-oxypropyltrimethoxysilan in Mengen von jeweils 0,2 (F) und 2,0 (G) Teilen, bezogen auf 100 Teile des Feststoffgehaltes der Flüssigzusammensetzung gegeben. Die Mischung wurde etwa 30 min gerührt unter Erhalt von druckempfindlichen Klebstoffmischungen (F) und (G) gemäß der Erfindung.

Beispiel 3

100 Teile eines Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymerkautschuks (Durchschnittsmolekulargewicht des Styrols: etwa 8 000 bis 45 000; Durchschnittsmolekulargewicht des Isoprens: etwa 35 000 bis 150 000; Styrolgehalt: 15 Gew.-%), 50 Teile Petrolharz, 2 Teile Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]/methan als Antioxidationsmittel und 10 Teile eines aliphatischen Kohlenwasserstoffharzes wurden in Toluol gelöst unter Erhalt einer druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung mit einer Klebefestigkeit von 3 400 g/15 mm und einer Kohäsionsfestigkeit von 1,9 mm/h.

24.05.82

3219442

- 15 -

- Zu Proben der gebildeten flüssigen Zusammensetzung wurde γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan in Mengen von jeweils 0,2 (H) und 2,0 (J) Teilen, bezogen auf 100 Teile des Feststoffgehalts der flüssigen Zusammensetzung, gegeben.
- 5 Die Mischung wurde etwa 30 min gerührt unter Erhalt von druckempfindlichen Klebstoffmischungen (H) und (J) gemäß der Erfindung.

10 Beispiel 4

- Zu Proben einer flüssigen druckempfindlichen Klebstoffzusammensetzung gemäß Beispiel 1 wurde γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan (K) bzw. Vinyltriethoxysilan (L)
- 15 gegeben, und zwar in Mengen von jeweils 0,2 Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Feststoffgehalts der Flüssigzusammensetzung. Die Mischung wurde etwa 30 min gerührt, wobei man druckempfindliche Klebstoffmischungen (K) und (L) gemäß der Erfindung erhielt.

20

Tabelle I zeigt die Eigenschaften der druckempfindlichen Klebstoffmischungen (A) bis (L), erhalten gemäß Beispielen 1 bis 4.

- 25 Die Mischungen (A) bis (L) und Klebstoffzusammensetzungen wurden auf Polyesterfilme mit einer Dicke von jeweils 25 μ m in einer Dicke von 25 μ m aufgetragen, und die Filme wurden an einer Glasplatte befestigt. Nach 24-stündigem Stehen wurden sie in heißes Wasser (50°C) getaucht und die Kle-
- 30 befestigkeit nach einem gewissen Zeitablauf wurde, wie in Tabelle I gezeigt wird, nach den vorher angegebenen Methoden gemessen. Die Ergebnisse werden in der Tabelle I gezeigt.

- 16 -

Tabelle I

Klebefestigkeit nach Eintauchen in heißes Wasser
(Einheit: g/15 mm Breite)

5

		<u>Tage des Eintauchens</u>					
	<u>Mischung</u>	<u>Vor dem Ein-3 tauchen</u>	<u>Tage</u>	<u>25 Tage</u>	<u>50 Tage</u>	<u>75 Tage</u>	<u>100 Tage</u>
10	Beispiel 1 A	620	1.500	1.020	910	863	810
	B	590	1.200	890	815	805	790
	C	590	1.000	620	605	590	580
	D	563	850	700	565	510	420
	E	450	700	630	420	355	215
15	(keine)	550	525	400	250	220	195
	Beispiel 2 F	520	430	450	390	380	365
	G	520	500	650	590	580	565
20	(keine)	570	50	20	0	0	0
	Beispiel 3 H	3.400	3.100	1.300	1.000	550	300
	J	3.200	2.800	2.200	1.950	1.900	1.750
25	(keine)	3.400	300	200	0	0	0
	Beispiel 4 K	600	1.300	700	615	580	485
	L	610	1.500	950	780	650	590

In den Mischungen in Tabelle I bedeutet "(keine)" ein System, zu dem kein Organosiliziummonomer zugegeben worden war.

24.05.82

3219442

- 17 -

5. Tabelle II zeigt die Ergebnisse der Messung der Kohäsionsfestigkeit bei Proben, die eine vorgegebene Anzahl von Tagen gelagert worden waren (Bedingungen: 25°C x 60 % relative Feuchte). Die Messung erfolgte nach der vorher angegebenen Methode.

Tabelle II

		Kohäsionsfestigkeit mit Ablauf der Zeit (Einheit: mm/h)					
		Lagerungstage					
	Mischung	Startzeit	3. Tage	25 Tage	50 Tage	75 Tage	100 Tage
10	Beispiel 1 A	0,1	0	0	0	0	0
	B	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0
	D	0	0	0	0	0	0
	E	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
15	(keine)	0,18	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Beispiel 2 F	1,6	1,5	1,3	1,1	1,0	0,8
	G	1,1	0,9	0,8	0,6	0,5	0,3
	(keine)	1,9	2,0	1,8	1,9	1,9	2,0
	Beispiel 3 H	1,8	1,9	1,7	1,6	1,4	1,4
20	J	1,6	1,9	1,7	1,5	1,3	1,1
	(keine)	1,9	1,8	1,6	1,6	1,5	1,4
	Beispiel 4 K	0,1	0	0	0	0	0
	L	0,1	0	0	0	0	0
25							

Tabelle III zeigt die Ergebnisse von Messungen der Klebefestigkeit bei anhaftenden Proben (Mischung B gemäß Beispiel 1) an einer Glasplatte, nachdem man die Proben unter den nachfolgend angegebenen Bedingungen während der angezeigten Tage gelagert hatte.

Tabelle III

	Lagerungsbedingungen	Mischung	Klebefestigkeit (Einheit: g/15 mm)			
			Startzeit	14 Tage	30 Tage	60 Tage
10	20°C x 60% relative Feuchte	keine	548	642	605	723
		B	489	651	675	798
	35°C x 80% relative Feuchte	keine	548	556	480	483
		B	489	663	615	600
15	40°C	keine	548	648	632	534
		B	489	648	635	615

Diese Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäßen druckempfindlichen Klebstoffmischungen eine besonders gute Klebefestigkeit bei hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit aufweisen.